

Chemie ZF L. Hoffmann & D. Vermee
Ihoffma & dvermee
Edited/translated by N. Sendhofer &
C. Leser

1.1 Unit conversions

1. **Energy:** $1\text{eV} = 1.602 \cdot 10^{-19}\text{J}$, $1\text{cal} = 4.18\text{J}$
2. **Pressure:** $1\text{Pa} = 9.892\text{atm} = 1.0 \cdot 10^{-5}\text{bar} = 7.5 \cdot 10^{-3}\text{torr}$
3. **Amount of substance:** $1\text{mol} = 6.022 \cdot 10^{23}$ elementary entities (Avogadro constant)
4. **Length:** $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$
5. **STP thermodynamics:** $25^\circ\text{C} = 298\text{K}$, 1bar, 1mol, 1 cal
6. **STP electrochemistry:** $25^\circ\text{C} = 298\text{K}$, 1atm, concentration 1M

1.2 General

- Kinetic energy:** $E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$
- Potential energy:** $E_{pot} = m \cdot g \cdot \Delta h$
- electrostatic:** $E_{el} = \frac{\kappa Q_1 Q_2}{d^3}$ $\kappa = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$
- Photon energy:** $E_\gamma = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda}$
- De Broglie wavelength:** $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$
- Specific heat capacity:** $C_s = \frac{q}{m \cdot \Delta T}$

1.3 Trends im Periodensystem

- Ionisierungsenergie:** Energie, die nötig ist, um ein Elektron aus der neutral geladenen Atom zu entfernen.
- Elektronenaffinität:** Frei werdende Energie, wenn ein neutrales Atom ein Elektron aufnimmt.
- Elektronegativität:** Die Elektronegativität ist ein Maß für das Bestreben eines Atoms, innerhalb eines Moleküls von benachbarten Atomen die Elektronen anzuziehen.

Ionisierungsenergie, Elektronegativität, Elektronenaffinität
Atomradius, Metallcharakter, Ionenradius

2.1 Quantum mechanics

- Atomic number = #protons = #electrons
- mass number = #protons + #neutrons

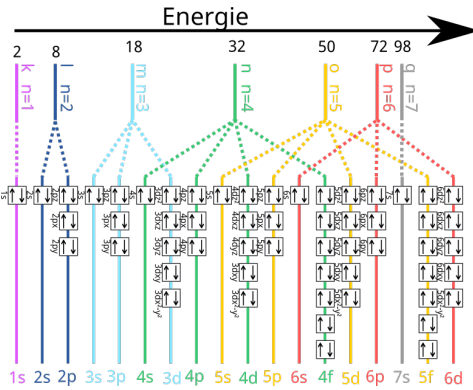
Heisenbergs uncertainty principle $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$ Due to duality of electrons (acting like waves and elementary entities at the same time), impossible to exactly describe position and momentum simultaneously.

Effective nuclear charge (approx.): $Z_{eff} = Z - S$

Z = #protons, S = # e^- on all full shells

In periodic table: Z_{eff} increases from left to right \rightarrow electrons are more attracted and hence atomic radius is smaller, the further right in the periodic table.

2.2 Orbitale



- Orbitale mit dem gleichen n-Wert heissen Schalen.
- Orbitale mit dem selben n- und l-Werten heissen Unterschalen.
- Jede Schale mit Quantenzahl n hat n Unterschalen.
- Die Drehimpulszahl bestimmt die Form der Orbitale.
- Jede Unterschale hat $2l + 1$ Orbitale.

Hauptquantenzahl n: Je grösser n, desto weiter ist das elektron vom Kern entfernt. $n \in [1, 2, 3, 4]$, n bedingt l & m

Drehimpulsquantenzahl l: Bestimmt Form der Orbitale. $l \in [0, n - 1]$

Magnetische Quantenzahl m_l : Beschreibt Orientierung des Orbitals im Raum $m_l \in [-l, l]$

Spinquantenzahl m_s : Zu verstehen als Drehimpuls. Spin up \uparrow , Spin-down \downarrow

- s-Orbital \rightarrow Kugelförmig.
- p-Orbital \rightarrow Hantelförmig.
- d-Orbital \rightarrow Meistens Vierblättriges Kleeblatt.

Pauli-Prinzip: Jedes Orbital kann von maximal zwei Elektronen besetzt werden (Eins mit Spin-up, eins mit Spin-down).

Hund'sche Regel: Möglichst viele Elektronen haben den gleichen Spin, weswegen es energetisch günstiger ist, wenn alle Orbitale der äussersten Schale gefüllt werden, als wenn die Hälfte dieser Orbitale ganz gefüllt werden.

Schale	n	l	Orbitaltyp	m	s	Anzahl der Quantenzustände
K	1	0	1s	0	$\pm 1/2$	2
L	2	0	2s	0	$\pm 1/2$	2
		1	2p	-1 0 +1	$\pm 1/2$	6
M	3	0	3s	0	$\pm 1/2$	2
		1	3p	-1 0 +1	$\pm 1/2$	6
		2	3d	-2 -1 0 +1 +2	$\pm 1/2$	10
N	4	0	4s	0	$\pm 1/2$	2
		1	4p	-1 0 +1	$\pm 1/2$	6
		2	4d	-2 -1 0 +1 +2	$\pm 1/2$	10
		3	4f	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	$\pm 1/2$	14

3. Chemische Bindungstypen

3.1 Kovalente Bindungen

Zwei Atome teilen sich ein Elektronenpaar. Bsp.:

Oktettregel: #Bindungen = 8 - #VE

Nur für Elemente der 1. & 2. Hauptgruppe gilt Oktettregel strikt. Ab dritten HG können Elemente auch mehr Bindungen eingehen.

!Bei H und He \rightarrow #Bindungen = 2 - #VE

3.2 Polarität & Dipolmoment

- $\Delta EN < 0.5$: Gleichmässige Verteilung der Elektronen zwischen Atomen, kein Dipolmoment.
- $\Delta EN > 0.5$: Polare Bindung, e^- näher beim elektronegativen Atom (δ^-). Ungleichmässige Verteilung der Elektronen \rightarrow Dipolmoment.

3.3 Formalladung

Wenn ein Atom mehr/weniger Bindungen macht, als nötig sind um ein VE-Oktett zu erreichen, resultiert eine Formalladung auf den Atom.

Bestimmung der Formalladung:

1. Alle Bindungen im Molekül spalten (gleichmässige Aufteilung zwischen Bindungspartnern.)
2. Formalladung je Atom = #VE - # e^- (nach Spaltung)
3. Formalladungen aufsummieren \rightarrow effektive Ladung des Moleküls.
4. **Homolytische Spaltung:** Bindung gleichmässig in der Mitte trennen

3.4 Bindungslänge & Bindungsstärke

Länge: Dreifach < Doppelt < Einfach

Stärke: Dreifach > Doppelt > Einfach

Ein Molekül ist am stabilsten, wenn:

- am wenigsten Formalladungen.
- Formalladung nicht zu vermeiden sind, wenn geringste Ladungstrennung auftritt.
- negative (positive) Formalladungen auf elektronegativen (-positiven) Atomen.

3.5 Ionische Bindung

Ein Atom gibt einem anderen Atom Elektronen ab \rightarrow Kationen(+) und Anionen(-) entstehen. Bindung durch elektrostatische Anziehung. Ionische Bindung erst ab $\Delta EN > 1.7$

Atom mit niedrigerer EN gibt Elektron ab \leftarrow .

Die freiwerdende Energie, wenn sich Anion & Kation im Gitter anordnen nennt man ΔH_{Gitter}

3.6 Metallische Bindung

Positiv geladene Kerne umgeben von einer negativ geladenen Elektronenwolke. Metalle haben Defizit an VE \rightarrow zu wenig VE, um kovalente Bindung einzugehen. Frei bewegliche Ladungen (Elektronenwolke) sind Ursache für gute Strom- und Wärmeleitfähigkeit.

4. Molekülmodelle

4.1 VSEPR

Bestimmung des Modells:

1. Zentralatom des Moleküls bestimmen.
2. Anzahl Liganden bestimmen
3. Bestimmung der freien Elektronenpaare \rightarrow Tabelle

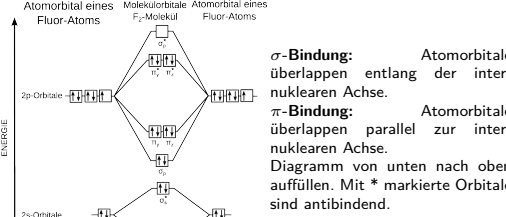
Bindungsordnung (BO) = $0,5 \cdot (\# \text{ in bindenden MO} - \# \text{ in anti-bindenden MO})$

Je höher die BO, desto stabiler das System, stärker die Bindung und kürzer die Bindung.

Number of Electron Dense Areas		Molecular Geometry				
Electron-Pair Geometry		No Lone Pairs	1 lone Pair	2 lone Pairs	3 lone Pairs	4 lone Pairs
2	Linear 180°	Linear				
3	Trigonal planar 120°	Trigonal planar	Bent			
4	Tetrahedral 109°	Tetrahedral	Trigonal pyramidal	Bent		
5	Trigonal bipyramidal 120°/90°	Trigonal bipyramidal	Sawhorse	T-shaped	Linear	
6	Octahedral 90°	Octahedral	Square pyramidal	Square planar	T-shaped	Linear

4.2 Molekül-Orbital-Modell

Bindung entsteht durch das Überlappen der Atomorbitale zweier Atome wodurch zwei neue Molekülorbitale gebildet werden.



Ferromagnetische Eigenschaften von Molekülen:

Paramagnetisch: Das Molekül hat ungepaarte Elektronen und wird daher von einem Magnetfeld angezogen.

Diamagnetisch: Das Molekül hat keine ungepaarten Elektronen und wird daher von einem Magnetfeld leicht abgestossen.

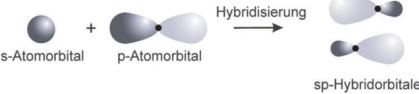
1 Pfeil in Box \rightarrow Paramagnetisch, sonst Diamagnetisch

4.3 Hybridisierung

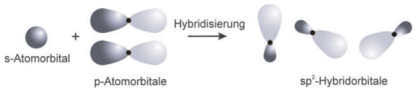
Verschmelzen von verschiedenen Orbitalen in einem Molekül.

- Bei der sp -Hybridisierung verschmelzen ein s- und ein p-Orbital miteinander. Bsp.: ethin ($\text{HC}\equiv\text{CH}$)
- Bei der sp^2 -Hybridisierung kommt zu einer Hybridisierung eines s-Orbitals und zwei p-Orbitalen. Bsp.: Ethen ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$)
- Bei der sp^3 -Hybridisierung verbindet sich ein kugelförmiges s- und drei hantelförmige p-Orbitale. Bsp.: Methan (CH_4)

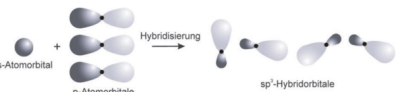
Bei sp -Hybridisierung:



Bei sp^2 -Hybridisierung:



Bei sp^3 -Hybridisierung:



5. Aggregatzustände

5.1 Inter-molekulare Wechselwirkungen

1. **Wasserstoffbrücken** (stark)
Entstehen zwischen H und O, N, F Atomen
2. **Dipol-Dipol-Wechselwirkungen** (mittel)
Entstehen durch polare Bindungen ($\Delta EN > 0.5$)
3. **Van-der-Waals-WW/Dispersionskräfte** (schwach)
Entstehen durch temporäre Fluktuationen der Elektronen \rightarrow temporärer Dipol, **Gibts es immer.** Grosse und lange Moleküle haben die stärksten Dispersionskräfte.

5.2 Flüssigkeiten

Gefrierpunktserniedrigung: $\Delta T_f = K_f m$

K_f = Kryoskopische Konst. m = Molalität $\left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}}\right]$

Je tiefer die **Viskosität**, desto grösser die Mobilität der Moleküle. Viskosität proportional zur Stärke der WW. Je höher die Viskosität, desto dickflüssiger.

5.3 Ideale Gase

- Wir machen 2 Annahmen:
 - Gasteilchen wechselwirken nicht.
 - Gasteilchen haben kein Volumen.
- Ideales Gasgesetz: $pV = nRT = NkT$
- Dichte $\rho = M \frac{p}{V} = M \frac{p}{RT}$
- R ist die universelle Gaskonstante.
- Quadr. Mittelwert der Geschwindigkeit der Gasmoleküle:
 $u_{rms} = \sqrt{3RT/M}$
- $M \left[g \cdot mol^{-1} \right], d \left[g \cdot L^{-1} \right], V \left[L \right]$

Bei hohen Drücken verhalten sich Gase nicht mehr ideal → korrigierte ideale Gasgleichung:

$$\left(p + \frac{n^2 A}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Partialdruck: Der Partialdruck ist der Anteil eines Gases am Druck des betrachteten Gasmisches. Partialdrücke einer Gasmischung sind immer kleiner als der Gesamtdruck.

$$p_i = n_i \cdot \frac{RT}{V} \quad \text{Gesamtdruck} = \Sigma \text{ aller Partialdrücke}$$

5.4 Osmotischer Druck

Der Druck der benötigt würde, um Fluss von Lösungsmittelteilchen zu unterdrücken heisst osmotischer Druck.

$$\Pi = \left(\frac{n}{V}\right) RT = MRT \quad M = \text{Molarität}$$

6. Thermodynamik

6.2 0. Hauptsatz

- Sind 2 Systeme wärmeleitend verbunden, dann haben beide Systeme die gleiche Temperatur. **Thermisches Gleichgewicht.**
- Wenn drittes System mit den anderen Systemen wärmeleitend verbunden ist → drittes System hat gleiche Temperatur.

6.2 1. Hauptsatz

- Energie kann weder aus dem Nichts erzeugt werden, noch kann sie vernichtet werden **Energieerhaltung.**
- Energie kann von einem System nur mit der Umgebung mittels Wärme oder Arbeit ausgetauscht werden.
- Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik verbindet die innere Energie eines Systems mit der am System/vom System verrichteten Arbeit und der aufgenommenen/abgegebenen Wärme:
 $\Delta U = \Delta W + \Delta Q$
 $\Delta E < 0 \rightarrow \text{exergon}, \Delta E > 0 \rightarrow \text{endergon}$
 $Q = \text{Wärme } W = \text{Arbeit } U = \text{Innere Energie (manchmal E)}$

6.3 2. Hauptsatz

Entropie: Mass an Unordnung. Ist eine Zustandsfunktion

- irreversibler Prozess: $\Delta S > 0$, reversibler Prozess $\Delta S = 0$
- Die Entropie nimmt immer zu.

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = S_{Ende} - S_{Anfang}$$

$$\Delta S = nR \cdot \ln\left(\frac{V_{Ende}}{V_{Anfang}}\right)$$

q_{rev} = Wärmemenge bei reversiblen Prozess

6.5 Gibbs Energie ΔG

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$
$$\Delta G_{rxn} = \Delta G_{Produkte} - \Delta G_{Edukte}$$
$$\Delta G_f^0 = 0 \text{ für Elemente}$$

- Spontan:** $\Delta G < 0$, **Nicht spontan:** $\Delta G > 0$

ΔH	ΔS	$-T\Delta H$	ΔG	Reaktion Char.
-	+	-	-	Spontan bei allen T
+	-	+	+	Nicht spontan
-	-	+	+/-	Spontan bei low T, Nicht spontan bei high T
+	+	-	+/-	Spontan bei high T, Nicht spontan bei low T

6.4 Enthalpie ΔH

Bei konstantem Druck aufgenommenen/ abgegebenen Wärmemenge
 $\Delta H = \Delta E + p\Delta V = (q_p + w) - w = q_p$

- Endotherm: $\Delta H > 0$ (System nimmt Wärme auf)
- Exotherm: $\Delta H < 0$ (System gibt Wärme ab)

Reaktionsenthalpie:

$$\Delta H = \Delta H_{Produkte} - \Delta H_{Edukte}$$

Bildungsenthalpie:

$$\Delta H_f = \sum n \cdot H_f(\text{Produkte}) - \sum m \cdot H_f(\text{Edukte})$$

n, m = Anzahl Moleküle

Falls Edukt/Produkt nur 1 Element → $H_f = 0$

Intensive Zustandsgrößen: Druck, absolute Temperatur

Extensive Zustandsgrößen: Volumen, Stoffmenge, Entropie

Thermodynamische Potentiale (Zustandsgröße): innere Energie, freie Energie, Enthalpie, Gibbs-Energie

Prozessgrößen: Wärme, Arbeit

Satz von Hess: $\Delta H_{rxn} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots + \Delta H_n$

7. Kinetik

7.1 Reaktionsgeschwindigkeit

$$-aV - bB - (\dots) + cC + dD + (\dots) = 0$$

$$\text{Reaktionsgesetz: } r = \frac{1}{\nu} \frac{d[X_i]}{dt} = k \prod [N_i]^{\nu_i} \quad (1)$$

ν = Stöchiometrischer Koeffizient, für Edukte + für Produkte
 $k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ A =Frequenzfak., E_a =Aktivierungsenergie,
 k = Geschwindigkeitskoeffizient.

Bestimmung der reaktionsgeschwindigkeit an Bildungsgeschwindigkeit

- Schauen, von welchem Molekül Geschwindigkeit gefragt, von welchem gegeben
- Koeffizienten der betroffenen Moleküle merken
- In 1 einsetzen und nach gesuchter Geschwindigkeit auflösen

7.2 Reaktionsordnung

Reaktionsordnung bezüglich eines Edukts = Betrag seines stöch. Koeffizienten. Gesamtordnung = Summe aller Ordnungen der Edukte.

Bsp.: $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ mit

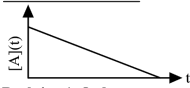
Geschwindigkeitsgesetz: $r = k[\text{NH}_4^+]^1[\text{NO}_2^-]^1$

$$m_{\text{NH}_4^+} = 1; \quad m_{\text{NO}_2^-} = 1; \quad m_{\text{N}_2} = 0; \quad m_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

Gesamtordnung der Reaktion ist: $m_{tot} = \sum m_i = 2$

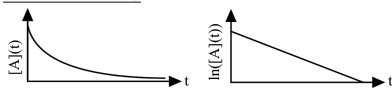
- 0. Ordnung:** konzentrationsunabhängig
- 1. Ordnung:** Abhängig von Konzentration 1 Reaktanten
- 2. Ordnung:** Abhängig von Konzentration 2 Reaktanten

Reaktion 0. Ordnung



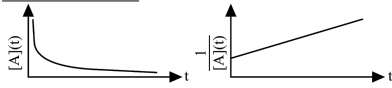
$$\begin{aligned} A &\rightarrow \text{Produkte} \\ r &= -\frac{d[A]}{dt} = k \\ [A]_t &= [A]_0 - kt \\ t_{1/2} &= \frac{[A]_0}{2k} \end{aligned}$$

Reaktion 1. Ordnung



$$\begin{aligned} A &\rightarrow \text{Produkte} \\ r &= -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \\ [A]_t &= [A]_0 e^{-kt} \\ t_{1/2} &= \frac{\ln(2)}{k} = \frac{0.693}{k} \end{aligned}$$

Reaktion 2. Ordnung



$$\begin{aligned} A &\rightarrow \text{Produkte} \\ r &= -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \\ \frac{1}{[A]_t} &= 2kt + \frac{1}{[A]_0} \\ t_{1/2} &= \frac{1}{[A]_0 2k} \end{aligned}$$

7.3 Molekularität einer Reaktion

Anzahl der an Elementarreaktionen teilnehmenden Molekülen.

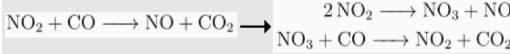
Elementarreaktion: Einzelner, irreversibler Schritt.

Unimolekular: $A \rightarrow \text{Produkte}$

Bimolekular: $A + B \rightarrow \text{Produkte}$

Trimolekular: $2A + B \rightarrow \text{Produkte}$

Mehrstufige reaktion: Reaktion aus mehreren Elementarreaktion Bsp.:



Geschwindigkeitsgebender Schritt: Einzelne Elementarreaktionen oftmals nicht gleich schnell → Geschwindigkeit annäherbar durch Geschwindigkeit des langsamsten Schritts.

Reaktions und Geschwindigkeitsgesetz bestimmen:

- Alle Gleichungen addieren, Gleiches kürzen → Reaktion
- Produkte langsamster reaktion → Geschwindigkeitsgesetz

- Qualitative Temperaturabhängigkeit von k:**

Die Erhöhung der Temperatur um 10°C hat eine Verdoppelung der reaktionsgeschwindigkeit r bzw. des Geschwindigkeitskoeffizient k zur Folge.

- Qualitative Temperaturabhängigkeit von k:**

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \ln(k(T)) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A)$$

8. Säure und Basen

Allgemein

Für die Reaktion $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K = \frac{k_{\text{Hin}}}{k_{\text{Rück}}} = \frac{[\text{Produkte}]}{[\text{Edukte}]} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

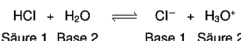
$K \gg 1 \rightarrow \text{GGW rechts}$ $K \ll 1 \rightarrow \text{GGW links}$

8.1 Prinzip von le Châtelier

- Konzentrationsänderung:** Erhöhung der Reaktanten führt zu Beschleunigung der Hin-Reaktion
- Druckänderung:** Wird Druck in System erhöht → GGW verschiebt sich in Richtung Seite mit weniger teilchen.
- Temperaturänderung:** Endotherme Reaktion wird bei Erhöhung bevorzugt.

8.2 Brönsted-Definition

S-B-Reaktion sind GGW-Reaktionen.



Säure 1 Base 2 Base 1 Säure 2

- Säuren geben H^+ ab (Protonendonatoren).

- Basen nehmen H^+ auf (Protonenakzeptoren).

- Schwache Säure: $K \ll 1$

GGW bei H_2A

- Starke Säure: $K \gg 1$

GGW bei A^-



$$\text{pH} = -\lg([\text{H}_3\text{O}^+]), \quad \text{pOH} = -\lg([\text{OH}^-])$$

$$14 = \text{pOH} + \text{pH}$$

8.3 pH-Skala $\text{p}K_S = -\log K_S$

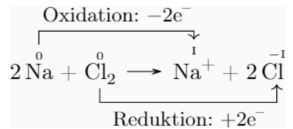
- Saure Lsg. pH-Wert < 7 hoher $K_S \rightarrow$ starke Säure
 - Basische Lsg. pH-Wert > 7 tiefer $K_S \rightarrow$ starke Base
- pH-Wert bestimmen:** $\text{pH} = -\log(c([\text{Säure}]))) = 14 - \text{pOH}$

8.4 Redoxreaktion

Allgemeines

- Reaktion bei welcher Elektronen zwischen reaktionspartnern ausgetauscht werden
- Oxidation:** Abgabe von e^- , Oxidationszahl wird erhöht (Reduktionsmittel wird oxidiert).
- Reduktion:** Annahme von e^- , Oxidationszahl wird gesenkt (Oxidationsmittel wird reduziert).

Oxidationszahl: $\Delta \# \text{ VE}$ eines Atoms-#Elektronen verbleibend am Atom nach heterolytischer Spaltung:



8.5 Heterolytische Spaltung

Beispiel



Heterolytische Bindungsspaltung:

N^\bullet #VE - e nach het.Sp. = $5 - 8 = -\text{III}$

C #VE - e nach het.Sp. = $4 - 0 = +\text{IV}$

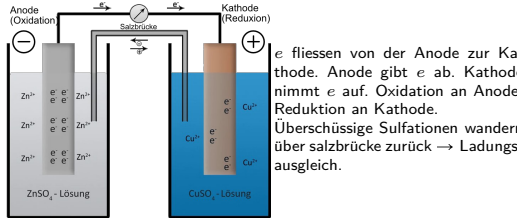
S^\bullet #VE - e nach het.Sp. = $6 - 8 = -\text{II}$

Kontrolle: Die Oxidationszahlen summieren sich zu -I, was auch der effektiven Ladung des Moleküls entspricht.

- Gesamtladung = Summe der Oxidationszahlen.
- Homonukleare Moleküle An haben die Oxidationszahl
- Bei einatimigen Ionen: Ladung = Oxidationszahl.
- Wasserstoff am Metall → Hydrid (-I)
- Wasserstoff am Nichtmetall → Proton (+I)
- Sauerstoff oft -II
- Fluor immer -I, da elektronegativestes Element

Oxidationsmittel: Stoff, welcher andere Stoffe oxidiert und dabei selbst reduziert wird, da er gerne Elektronen aufnimmt. **Reduktionsmittel:** Stoff, welcher andere Stoffe reduziert und dabei selbst oxidiert wird, da er gerne Elektronen abgibt.

8.6 Galvanische Zelle



Die Zellspannung E_{Zelle} gibt Unterschied zwischen den Elektrodenpotentialen wieder. Der Unterschied in diesem Potential ist die EMK. Zellspannung in Volt. $E_{\text{Zelle}} = E_{\text{Red}}(\text{Kat.}) - E_{\text{Red}}(\text{Ano.}) = E_{\text{Red}}(\text{Red}) - E_{\text{Red}}(\text{Ox})$